1923

Über die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Orthophosphaten und die Umwandlung von Phosphorsalz in Natriumpyro- und -metaphosphat.

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY FEB 4 1924

Auszug aus der

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
bei der philosophischen Fakultät
der Hessischen Ludwigs-Universität
zu Gießen,

eingereicht von

SIEGFRIED FLÖRSHEIM
geb. in Romrod (Oberhessen)

GIESSEN 1923.
DRUCK VON C. RÜHL, ALSFELD.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß am 2. Februar 1923.

Berichterstatter: Prof. Dr. Meigen
und Geh. Hofrat Prof. Dr. Elbs.

Bei einer Nachprüfung der von G. Arnold und G. Werner[1]) mitgeteilten Reaktionen zur Unterscheidung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure konnten deren Angaben im wesentlichen bestätigt werden, wenn der Gehalt an Phosphorsäure nicht zu gering war. Bei einem Gehalt von 0,1 g P_2O_5 auf 100 ccm treten die angegebenen Fällungen stets ein, während bei 0,01 g die Lösungen klar bleiben oder so geringe Trübungen zeigen, daß sie zu einer Unterscheidung nicht mehr ausreichen. Entgegen der Angabe von Arnold und Werner ist Aluminiumorthophosphat in Essigsäure nicht löslich, während sich Chrompyrophosphat darin löst. Wie dies neuerdings auch von Balarew[2]) bestätigt wurde, fand ich, daß die Zink- und Kadmiumsalze zur Erkennung von Pyrophosphaten neben Orthophosphaten auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit brauchbar sind. Die Orthophosphate beider Metalle sind erheblich leichter löslich und bilden leicht übersättigte Lösungen, während die Pyrophosphate auch aus verdünnten Lösungen sogleich ausfallen.

Zur Erkennung von Orthophosphaten neben Pyrophosphaten kann eine chininhaltige Lösung von Ammoniummolybdat dienen, die mit ersteren sofort einen gallertartigen Niederschlag gibt, während Pyrophosphatlösungen längere Zeit klar bleiben.[3])

Leichter erkennt man die Anwesenheit von Orthophosphaten, wenn man ihre salpetersaure Lösung in der Kälte mit Ammoniummolybdat versetzt und ein Reduktionsmittel zugibt.[4]) Als solches kann man Jodwasserstoffsäure, Ferrosulfat, Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat, Hydrochinon oder Phenylhydrazin anwenden. Orthophosphate geben eine tiefblaue, bei Jodwasserstoff infolge gleichzeitig ausgeschiedenen Jods tiefgrüne Färbungen, während sich Pyrophosphatlösungen und ebenso auch solche von Metaphosphaten gar nicht oder doch viel heller färben.

Diese Färbungen lassen sich bis zu einem gewissen Grade auch zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Orthophosphaten benutzen. Die Lösungen müssen so verdünnt sein, daß mit Ammoniummolybdat kein Niederschlag entsteht. Als Reduktionsmittel eignen sich am besten Ferrosulfat oder Natriumbisulfit. Aber auch bei diesen müssen bei der kolorimetrischen Vergleichung stets die gleichen Bedingungen eingehalten werden, da die Tiefe der Färbung nicht nur von

---

[1]) Chemiker-Zeitung 29, 1326 (1905).
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 60, 385 (1921).
[3]) Grégoire, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 496.
[4]) Riegler, Chem. Zentralbl. 1915, I, 1280. – Eck, Chem. Zentralbl. 1918, II, 661. – Wu, Chem. Zentralbl. 1920, III, 738 – Losana, Chem. Zentralbl. 1922, II, 976.

dem Gehalt an Orthophosphat, sondern auch von der Menge des Ammoniummolybdats und des Reduktionsmittels abhängt. Auch ist sie dem Gehalt an Orthophosphat nicht völlig proportional. Da die Reduktion nicht augenblicklich erfolgt, tritt die größte Farbtiefe erst nach einiger Zeit ein. Man führt daher die Vergleichung erst nach einstündigem Stehen aus. Auf diese Weise können Orthophosphate auch neben Pyro- und Metaphosphaten bestimmt werden, da bei diesen eine Färbung erst bei noch längerem Stehen eintritt, was wohl auf eine allmähliche Umwandlung in Orthophosphat zurückzuführen ist.

Beim Erhitzen von Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ beginnt bereits bei etwa 40° eine deutliche Ammoniakentwicklung, während das Kristallwasser erst von 70° an mit merklicher Geschwindigkeit entweicht. Das hierdurch gebildete Mononatriumphosphat geht mindestens bei 120°, wahrscheinlich aber schon bei etwas niedrigerer Temperatur in Dinatriumpyrophosphat über. Dieses bleibt auch bei vielstündigem Erhitzen auf 250° unverändert, während bei 260° eine langsame Gewichtsabnahme eintritt. Saures Natriumpyrophosphat wandelt sich also zwischen 250–260° in Natriummetaphosphat um.

Lebenslauf.

Ich, Siegfried Flörsheim, bin am 1. Juli 1900 zu Romrod, Kreis Alsfeld, als Sohn des Abraham Flörsheim und seiner verstorbenen Ehefrau Fanny geb. Heilbrunn geboren. Ich besuchte folgende Schulen: Volksschule zu Romrod, Volksschule zu Fulda, ferner Oberralschule zu Fulda und Oberrealschule zu Alsfeld. Letztere Schule besuchte ich bis zum Frühjahr des Jahres 1918. Am 13. Juni letzteren Jahres legte ich dorten die Kriegsreifeprüfung ab und wurde eingezogen. Nach erfolgter Entlassung vom Heeresdienst begann ich mein Studium im Sommersemester 1919 in Gießen. Nachdem ich das Wintersemester 1919/20 noch hier verbracht hatte, studierte ich 3 Semester in Würzburg, legte dorten im Wintersemester 1920/21 mein anorganisches Verbandsexamen ab. Im Wintersemester 1921/22 kehrte ich nach Gießen zurück, bestand hier zu Anfang letzteren Semesters meine organische Verbandsprüfung und arbeitete dann 3 Semester unter der Leitung des Herrn Professors Dr. Meigen an meiner Doktorarbeit.